

**Supported Pd Catalyst for Selectively Hydrogenating
Acetylenic Compounds in the Hydrocarbon Stream**

This invention relates to silica-supported catalyst for selectively hydrogenating acetylenic compounds in the hydrocarbon stream. The catalyst of the invention comprises 0.001-1% by weight of Pd and 0.005-5% by weight of at least one cocatalyst metal in Group I and Group II of periodic table of elements. The catalyst of the invention is prepared by impregnating the silica supporter with a solution containing at least one cocatalyst metal, drying the impregnated supporter and then impregnating it with Pd-containing solution, then drying and calcining.

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12]发明专利申请公开说明书

B01J 23/58
C07C 5/08

[21]申请号 96112648.5

[43]公开日 1997年6月18日

[11]公开号 CN 1151908A

[22]申请日 96.9.23

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标
事务所
代理人 樊卫民

[30]优先权

[32]95.9.23 [33]DE[31]19535402.8

[71]申请人 巴斯福股份公司

地址 德国路德维希港

[72]发明人 K·福里克 C·赫里奥
H-M·阿里曼

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于对烃流中乙炔选择催化加氢的载体
钯催化剂

[57]摘要

适用于对烃流中乙炔选择性加氢的以二氧化硅为载体的催化剂，以载体催化剂为基础计，它含有0.001至1重量%的钯以及0.005—5重量%的至少一种的元素周期表中第1和第2族的助催化剂金属，通过用一种含至少一种助催化剂金属的溶液浸渍二氧化硅载体，干燥浸渍的载体，再用一种含钯溶液浸渍，干燥和煅烧来制得。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 适用于对烃流中乙炔选择性加氢的以二氧化硅为载体的催化剂，以载体催化剂为基础计，它含有 0.001 至 1 重量% 的钯以及 0.005 - 5 重量% 至少一种的元素周期表中第 1 和第 2 族的助催化剂金属，通过用一种含至少一种助催化剂金属的溶液浸渍二氧化硅载体，干燥浸渍的载体，再用一种含钯溶液浸渍、干燥和煅烧来制得。
2. 权利要求 1 的载体催化剂，包括将钾、铷、锶或钡作为助催化剂金属。
3. 根据权利要求 1 或 2 的催化剂，通过用氢氧化钾水溶液浸渍二氧化硅载体，干燥并接着用含硝酸钯的溶液进行浸渍。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项的载体催化剂，通过浸渍具有 100 - 300m²/gBET 表面积的二氧化硅载体制得。
5. 一种制备载体催化剂的方法，以载体催化剂为基础计，该催化剂包含 0.001 至 1 重量% 的钯和 0.005 至 5 重量% 的至少一种元素周期表第 1 和第 2 族的助催化剂金属，其中包括用一种含至少一种助催化剂金属的溶液浸渍二氧化硅载体，干燥浸渍的载体，用一种含钯的溶液浸渍，干燥且煅烧。
6. 根据权利要求 1-4 的任一项的催化剂用于对烃流中的乙炔催化加氢。
7. 根据权利要求 6 的应用，其中在乙烯的存在下对乙炔加氢。
8. 一种在烃流中用氢气对乙炔选择性催化加氢的方法，其中包括在气相中在根据权利要求 1-4 之任一项的催化剂上进行加氢化。
9. 根据权利要求 8 的方法，其中在主要含乙烯和乙烷的、含 0.01 - 5 体积% 乙炔的气流中对乙炔进行选择性加氢。

说 明 书

用于对烃流中乙炔选择催化加氢的载体钯催化剂

本发明涉及一种新型的、适用对烃流中的乙炔进行选择性催化加氢的、以二氧化硅为载体的催化剂。

本发明进一步涉及一种制备该催化剂的方法，以及使用本发明的催化剂对烃流中的乙炔选择性加氢的方法。

对于各种工业反应，乙炔是一种不受欢迎的原料组分，因为它容易聚合且使过渡金属催化剂失活。更重要的是，在从蒸汽裂化炉中出来的 C_2 流中，乙炔在技术上是不利的。这些气流主要是乙烯和乙烷，还有少量的乙炔。为用于生产聚乙烯，在这些气流中乙炔的含量必须降至低于 1ppm。就其选择性和活性来说，对用于乙炔加氢的催化剂的要求是很高的，因为氢化必须在没有乙烯损失的情况下进行。

用于这一目的催化剂主要是以氧化铝为载体的钯催化剂。现有技术的建议包括含有以具有 $0.1 - 2 m^2/g$ BET 表面积的大孔 Al_2O_3 为载体的钯的催化剂 (JP - B80/047 015; Chem. Abstr., Vol. 82, 169991)，含有承载在具有小于 $5 m^2/g$ 表面积载体上的钯和任选地铬的催化剂 (US - A 45 770 47)，或含有银 (EP - A64301)，金 (EP - A89252)、锂 (US - A3325556)、铬 (DE - A1284403) 或钾作为助催化剂的钯的催化剂 (Park 等, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991, 1188; Ind. Eng. Chem Res. 31(1992)469)。

US - A4839329 描述了 TiO_2 作为载体材料用于对乙炔进行选择性加氢的催化剂，US - A4906800 提出了承载于 $CaCO_3$ 上的钯-铅催化剂。DE - A2156544 描述了在二氧化硅载体上的钯-锌催化剂。

德国专利申请 P19500366.7 描述了用钯溶液浸渍载体而制备的一种载体钯催化剂。

在使用所提到的催化剂对在烃流中的少量乙炔进行加氢时需要向待加氢化气流中加入一氧化碳以提高各催化剂的选择性。这有一

缺点,即一氧化碳提高选择性的效应对温度有强烈的依赖性。在催化剂床中大的温度梯度对选择性有负效应。另外,向相当大量的气流中计量加入较小量的一氧化碳需要大量的计算和控制。

此外,所提及催化剂的一部分含有大量昂贵的贵金属,这从经济角度抑止了它们在工业上的大规模应用。

本发明的目的是提供一种不具有上述缺点的催化剂。尤其是,无需加入一氧化碳,它们就能对烃流中甚至很少量的乙炔高选择性地进行加氢化。

我们发现这一目的可通过这样一种以二氧化硅为载体的催化剂达到,以载体催化剂为基础计,它包含 0.001-1 重量% 的钯以及 0.005-5 重量% 的至少一种元素周期表第 1 和第 2 族的助催化剂金属,它是通过用一种至少含一种助催化剂金属的溶液浸渍二氧化硅载体,干燥所浸渍的载体,再用一种含钯溶液浸渍,干燥且煅烧。

本发明还提供了一种制备本发明催化剂的方法,以及一种用所述催化剂对乙炔加氢化的方法。

本发明的载体催化剂是通过对二氧化硅载体逐步浸渍制备的。可以任何所需的形式使用这些载体,如粒状、丸状、片状,但优选挤出物。使用 BET 表面积不低于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 的二氧化硅是有利的,但优选具有 $100-300\text{m}^2/\text{g}$ 表面积的载体。所用二氧化硅的化学经历对本发明催化剂的性质没有什么影响;例如可使用沉淀的或火成的二氧化硅。

第一步浸渍将助催化剂涂敷于载体上。用载体所能吸收的最大量的溶液对载体进行掺和是有利的。这一溶液含有的助催化剂金属的量应使最后经煅烧的催化剂将含有 0.005-5 重量% 的助催化剂金属。通过一些预先试验本专业人员很容易确定适当的混合比。

合适的助催化剂金属包括碱金属和碱土金属,如锂、钠、钾、铷、铯、钙、锶和钡。当然,优选铷、锶和钡,特别优选钾。可以使用不仅仅一种而是多种所提及的助催化剂金属。助催化剂金属一般以其盐的形式溶于溶剂,优选水中。合适的盐尤其包括那些易于煅烧成相应氧化物的盐,如所述助催化剂金属的氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、乙

酸盐以及甲酸盐。优选氢氧化物。

在用助催化剂金属浸渍之后，干燥载体。干燥一般在低于300°C的温度下进行，这是由于高温的延滞作用会更加有利于硅酸盐的形成。干燥一般进行5-20小时。当溶剂蒸发停止时则干燥完成。

在第二步浸渍中以常用的方式将钯涂敷于预处理的载体上。象涂敷助催化剂金属时一样，这一步骤优选地通过用一载体能完全吸收的溶剂量进行浸渍。用钯盐溶液掺和载体。对钯盐，水是优选的溶剂。仅使用真正的溶液，就是说，不使用含钯溶胶溶液。合适的钯盐例如包括硝酸钯、乙酸钯、乙酰丙酮钯和氯化钯。这些钯盐溶液的一些可因所用的阴离子而显酸性。

在优选的实施例中，在浸渍之前例如用无机酸将中性溶液调至酸性。

在用钯盐溶液浸渍载体之后，将其干燥。干燥温度一般在100-200°C，时间为5-20小时。干燥过程中，优选搅动载体以使干燥均匀进行。

随后，干燥的载体进行煅烧，一般在300-700°C，优选在320-450°C进行0.5-8小时。

在将本发明的催化剂用于对乙炔加氢工艺之前，优选通过用氢或含氢气体在100-550°C温度下还原而进行活化，其中氢气的分压在1-300巴之间是有利的，进行还原直至停止生成水。

本发明的催化剂在助催化剂金属氧化物上有一薄层钯。这一催化剂结构导致高的选择性。

本发明的催化剂例如可用于对烃流中的乙炔选择性加氢化。对于含有乙烯和乙烷作为主成份以及0.01-5体积%的乙炔的蒸汽裂化炉气流，这一应用特别有益。

含乙炔的烃流的加氢是在气相中在10-30巴的氢气压力下进行的。赖于待加氢化乙炔的量，加氢可在一或多阶段以及有或没有中间冷却的情况下进行，并且氢气以通常的方式输入各单个反应器中。绝热工艺是优选的并且对于低于1体积%的乙炔含量来说是

容易达到的。输入第一反应器的含乙炔的烃流的进口温度一般为 15-120°C, 优选在 25-95°C。当仅使用一个反应器时, 氢气和乙炔的摩尔比一般为 1.1:1 至 2:1, 优选 1.2:1 至 1.6:1。在使用多个连续的反应器以及将氢气输入各反应器的情况下, 相反, 则可在 0.6:1 至 1.2:1 的范围内。

在对乙炔加氢时本发明的催化剂活性很高并且可在较低温度下使用。甚至在低乙炔含量的情况下它们的选择性仍很高, 而无需向加氢阶段中计量加入一氧化碳。可能获得约 1ppm 的残余乙炔含量, 并且与现有的催化剂相比, 可使用低过化学计量的氢气。

实施例

实施例 1

制备掺杂了钾的催化剂

用 92 升 330 克氢氧化钾在水中的溶液浸渍 111kg 具有 $270\text{m}^2/\text{g}$ BET 表面积的硅胶载体(直径 4mm)。载体于搅拌下在 120°C 干燥 16 小时。用 95 升具有 33g 钽含量的硝酸钯水溶液进行第二次浸渍。在 120°C 干燥 16 小时之后, 挤出物于 400°C 煅烧 4 小时。

实施例 2

使用本发明催化剂对乙炔进行选择性加氢化

用 50 升实施例 1 的催化剂对一具有 305mm 直径的管式反应器进行填充, 用氮气冲洗反应器。接着用 20 巴氢气在 150°C 对催化剂还原 3 小时。

随后向反应器进给 $150\text{m}^3/\text{h}$ 含有 0.71 体积% 的乙炔以及 69.6 体积% 乙烯和 29.6 体积乙烷的气流以及具有 35°C 进口温度的氢气。逐步降低氢气和乙炔的摩尔比。表 1 显示反应细节。

表 1

| 氢气与乙炔的 摩尔比 | 加氢后乙炔的 含量(ppm) | 转化率 (%) | 选择性 (%) |
|---------------|-------------------|------------|------------|
| 1.81 | <0.1 | >99.999 | 19 |
| 1.54 | <0.1 | >99.999 | 46 |
| 1.43 | <0.1 | >99.999 | 56 |